

10



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 379 464
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90810015.9

51 Int. Cl.⁵: C07C 381/12, C08G 59/02

22 Anmeldetag: 08.01.90

Claim for the following Contracting State: ES.

30 Priorität: 16.01.89 CH 129/89
06.10.89 CH 3649/89

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.90 Patentblatt 90/30

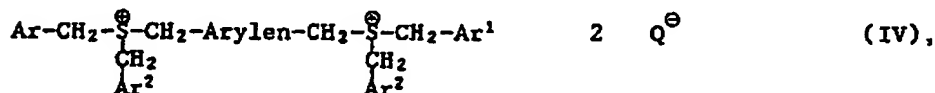
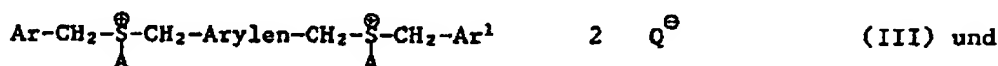
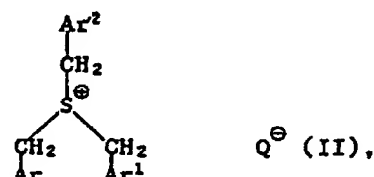
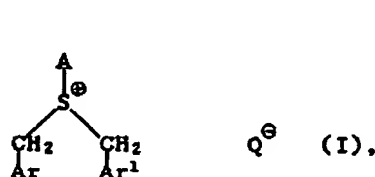
64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Roth, Martin, Dr.
Oberdorf
CH-1735 Giffers(CH)
Erfinder: Müller, Beat, Dr.
Chemin des Cossettes 5
CH-1723 Marly(CH)

64 Atrialphatische Sulfoniumsalze und deren Verwendung.

67 Sulfoniumsalze der Formeln I bis IV



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl, ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeutet und Q[⊖] für SbF₆[⊖], AsF₆[⊖] oder SbF₆OH[⊖] steht, stellen wertvolle Härtungsmittel und Härtungsbeschleuniger bei der thermischen Härtung von kationisch polymerisierbaren Verbindungen, vorzugsweise Epoxidharzen, dar.

EP 0 379 464 A1

Araliphatische Sulfoniumsalze und deren Verwendung

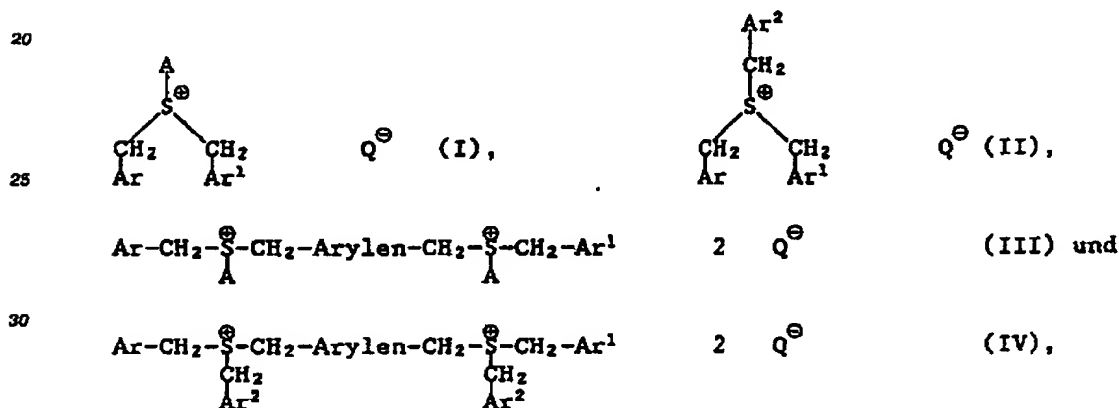
Die vorliegende Erfindung betrifft neue araliphatische Sulfoniumsalze, deren Verwendung in härtbaren, kationisch polymerisierbaren Verbindungen enthaltenden Gemischen und die aus diesen Gemischen durch thermische Härtung erhaltenen Produkte.

Es ist bekannt, Sulfoniumsalze als Härtungsmittel oder Härtungsbeschleuniger bei der thermischen Härtung von kationisch polymerisierbaren organischen Verbindungen einzusetzen. Die aus Journal of Coatings Technology, Vol. 53, No. 675, April 1981, Seiten 43-51 bekannten Härtungsmittel, wie α -phenethyl-substituierte Sulfoniumtetrafluoroborate, zersetzen sich beim Aufbewahren langsam, so dass die unter Verwendung solcher Sulfoniumsalze hergestellten härtbaren Gemische nur eine relativ kurze Lagerstabilität aufweisen.

Die im Journal of Applied Polymer Science, Vol. 32, 5727-5732 (1986), beschriebenen, Monobenzylsulfoniumsalze enthaltenden Epoxidformulierungen zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität aus, doch benötigt man zu deren Aushärtung relativ lange und somit unwirtschaftliche Härtungszeiten.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte araliphatische Sulfoniumsalze in Mischung mit kationisch polymerisierbaren organischen Verbindungen bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Latenz aufweisen, die einen breiten Verarbeitungsspielraum erlaubt, und dass beim Erhitzen der erfindungsgemässen Gemische auf über 100 °C eine rasche Härtung eintritt.

Gegenstand der Erfindung sind Sulfoniumsalze der Formeln I bis IV



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeutet und Q[⊖] für SbF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₃OH⁻ steht.

Vorzugsweise betrifft die Erfindung Sulfoniumsalze der Formeln I und II



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, und Q[⊖] für SbF₆[−], AsF₆[−] oder SbF₅OH[−] steht.

25 Vorzugsweise bedeutet A ein C₁-C₁₂-Alkyl oder ein unsubstituiertes oder durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, bedeuten Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl und Q[⊖] für SbF₆[−] oder SbF₅OH[−] steht, wie beispielsweise Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat.

30 Besonders bevorzugte Sulfoniumsalze sind solche der Formel II, worin Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br substituiertes Phenyl bedeuten und steht Q[⊖] für SbF₆[−] oder SbF₅OH[−], wie insbesondere Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat.

Steht A in Formel I für ein C₁-C₁₂-Alkyl, so kann dieses geradkettig oder verzweigt sein. Beispielsweise kann A für ein Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Octyl oder n-Dodecyl stehen.

35 Geeignete Cycloalkyle sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl.

Als Cycloalkylalkyle seien beispielsweise Cyclohexylmethyl und Cyclohexylethyl genannt.

Bedeutet A, Ar, Ar¹ und Ar² ein substituiertes Phenyl bzw. Naphthyl, so können gleich oder verschiedenen substituiertes Phenyl oder Naphthyl vorliegen. Beispiele dafür sind p-Tolyl, Xyl, Ethylphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, p-Chlorphenyl, 2,4-, 3,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, Bromphenyl, Acetylphenyl, Trimethylphenyl, Methyl-naphthyl, Methoxynaphthyl, Ethoxynaphthyl, Chlornaphthyl, Bromnaphthyl und Biphenyl.

40 Bedeutet Arylen ein substituiertes Phenyl oder Naphthyl, so können als solche beispielsweise Methylphenylen, Ethylphenylen, Methoxyphenylen, Ethoxyphenylen, Chlorphenylen, Dichlorphenylen, Bromphenylen, Acetylphenylen, Trimethylphenylen, Methyl-naphthyl, Methoxynaphthyl, Ethoxynaphthyl, Chlornaphthyl oder Bromnaphthyl stehen. Vorzugsweise bedeutet Arylen ein unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl.

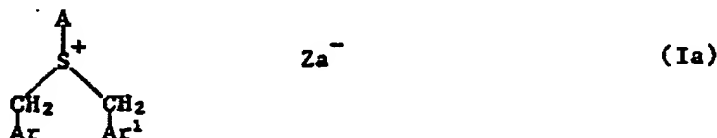
Die erfindungsgemässen Sulfoniumsalze der Formeln I und II können nach einem der in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band IX, Seiten 171 ff (1955), sowie Ergänzungsband E 11, Seiten 405 ff (1985), offenbarten Verfahren hergestellt werden, indem man beispielsweise ein Sulfid der Formel V

50 Ar-CH₂-S-CH₂-Ar¹ (V),
worin Ar und Ar¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel I oder II haben, entweder

(a) mit molaren Mengen eines Oxoniumsalzes der Formel VI



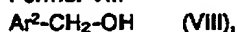
worin A die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und Z^- für Q^- , $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, zu Verbindungen der Formel I oder der Formel Ia



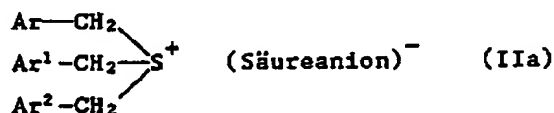
umsetzt, worin Z^- für $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, und anschliessend die Verbindungen der Formel Ia durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII $Y^+ Q^-$ (VII),

worin Y^+ für ein Alkalimetallkation oder $N(R_4)^+$ steht, wobei R ein Wasserstoff oder ein C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, und Q^- die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, oder

(b) in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Alkohols der Formel VIII

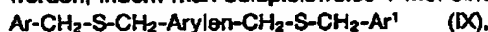


worin Ar^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, zu einem Sulfoniumsalz dieser Säure der Formel IIa



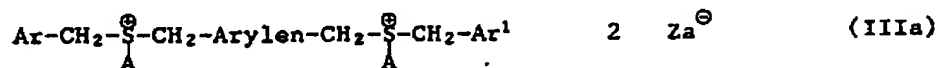
umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel IIa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel II umsetzt.

In analoger Weise können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln III und IV hergestellt werden, indem man beispielsweise 1 Mol einer Verbindung der Formel IX



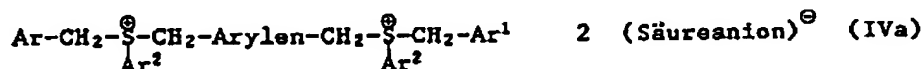
worin Ar und Ar^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel III oder IV haben, entweder

(c) mit 2 Mol eines Oxoniumsalzes der Formel VI zu Verbindungen der Formel III oder der Formel IIIa



umsetzt, worin Z^- für $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, und anschliessend die Verbindung der Formel IIIa durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel III umsetzt, oder

(d) in Gegenwart einer starken Säure mit 2 Mol eines Alkohols der Formel VIII zu einem Disulfoniumsalz dieser Säure der Formel IVa



umsetzt und anschliessend das Disulfoniumsalz der Formel IVa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel IV umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln V, VI, VII, VIII und IX stellen bekannte Verbindungen dar, die zum Teil im Handel erhältlich sind.

Beispielsweise werden Sulfide der Formel V in Houben-Weyl, Band 9, Seite 93 (1955), oder Band E 11, Seite 158 (1985) beschrieben oder sind im Handel von den Firmen Fluka und Aldrich erhältlich.

Oxoniumsalze der Formel VI sind zum Beispiel aus Houben-Weyl, Band 6/3, Seite 328 (1965), oder aus dem US-Patent 3 585 227 bekannt.

Alkalimetallsalze oder quaternäre Ammoniumsalze der Formel VII, wie beispielsweise NaSbF_6 , NaAsF_6 oder NH_4AsF_6 sind im Handel z.B. von der Firma Morton Thiolok erhältlich. Desgleichen sind Alkohole der Formel VIII, wie beispielsweise Benzylalkohol oder chlorierte Benzylalkohole, im Handel erhältlich.

Verbindungen der Formel IX können in bekannter Weise hergestellt werden, indem man beispielsweise 1 Mol eines unsubstituierten oder substituierten α, α' -Dihalogendimethylaryls der Formel X



in Gegenwart von Alkalilauge mit 2 Mol eines unsubstituierten oder substituierten Mercaptans der Formel XI



zu Verbindungen der Formel IX umsetzt.

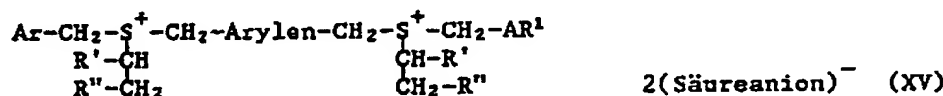
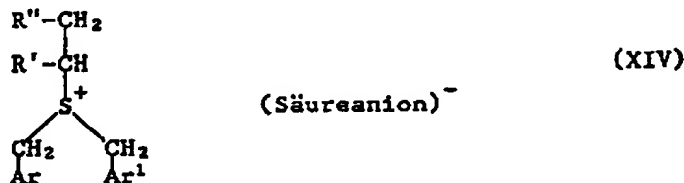
Verbindungen der Formel I oder III, worin A für den Rest der Formel XII



steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom oder zusammen mit dem Ethylenrest ein bis zu 12 C-Atome enthaltendes Alkyl oder ein bis zu 8 C-Atome enthaltendes Cycloalkyl bedeuten, können ferner hergestellt werden, indem ein Sulfid der Formel V in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Olefins der Formel XIII



zu einem Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV



umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel I bzw. III, worin A den Rest der Formel XII bedeutet, umsetzt.

Als Olefine der Formel XIII verwendet man beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-(1), Buten-(2), Isobutylen, Penten-(1), Penten-(2), Cyclobuten, Cyclopenten oder Cyclohexen und als starke Säuren beispielsweise H_2SO_4 , HPF_6 , HBF_4 , HClO_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Wie eingangs erwähnt, stellen die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I, II, III und IV wertvolle Härtungsmittel und Härtungskatalysatoren für die thermische Härtung kationisch polymerisierbarer Verbindungen dar.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein härtpbares Gemisch enthaltend

(a) mindestens ein Sulfoniumsalz der Formel I, II, III oder IV und

(b) mindestens ein kationisch polymerisierbares organisches Material.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische mindestens ein Sulfoniumsalz der Formel I oder II.

Für die erfindungsgemässen härtpbaren Gemische geeignete, kationisch polymerisierbare organische Materialien sind beispielsweise solche der folgenden Arten, wobei diese für sich allein oder als Gemische von mindestens zwei Komponenten eingesetzt werden können:

1. Aethylenisch ungesättigte Verbindungen, die nach einem kationischen Mechanismus polymerisierbar sind. Dazu gehören

1. Mono- und Diolefine, z.B. Isobutylen, Butadien, Isopren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzole, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol und Acrolein.

2. Vinylether, z.B. Methylvinylether, Isobutylvinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aethylgly-

koldivinylether; cyclische Vinylether, z.B. 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (dimeres Acrolein) und der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester des 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyrans.

3. Vinylester, z.B. Vinylacetat und Vinylstearat.

II. Kationisch polymerisierbare heterocyclische Verbindungen, z.B. Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycidylether einwertiger Alkohole oder Phenole, z.B. n-Butylglycidylether, n-Octylglycidylether, Phenylglycidylether und Kresylglycidylether; Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Styroloxyd und Cyclohexenoxyl; Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan und 3,3-Di-(chloromethyl)-oxetan; Tetrahydrofuran; Dioxolane, Trioxan und 1,3,8-Trioxacyclooctan; Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton; Thirane, wie Äthylensulfid und Propylensulfid; Epoxidharze; lineare und verzweigte Polymere mit Glycidylgruppen in den Seitenketten, z.B. Homo- und Copolymere von Polyacrylat- und Polymethacrylat-glycidylestem.

Besonders wichtige unter diesen obengenannten polymerisierbaren Verbindungen sind die Epoxidharze und insbesondere die Di- und Polyepoxide und Epoxidharzpräpolymere der zur Herstellung vernetzter Epoxidharze verwendeten Art. Die Di- und Polyepoxide können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Beispiele für solche Verbindungen sind die Glycidylether und β -Methylglycidylether aliphatischer oder cycloaliphatischer Dirole oder Polyole, zum Beispiel solche des Ethylenglykols, Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diethylenglykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropanols oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propanols, die Glycidylether von Di- und Polyphenolen, beispielsweise Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan, Novolake und 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan. Weitere Beispiele sind N-Glycidylverbindungen, z.B. die Diglycidylverbindungen des Äthylendiaminstoffs, 1,3-Propylenharnstoffs oder 5-Dimethylhydantoins oder des 4,4'-Methylen-5,5-tetramethyldihydantoins, oder solche wie Triglycidylisocyanurat.

Weitere Glycidylverbindungen mit technischer Bedeutung sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellitsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

Beispiele für von Glycidylverbindungen verschiedene Polyepoxide sind die Diepoxide des Vinylocyclohexens und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, Butadlendiopoxid oder Isoprendiopoxid, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

Bevorzugte Epoxidharze sind gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidylether zweiwertiger Phenole oder zweiwertiger aliphatischer Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden die gegebenenfalls vorverlängerten Diglycidylether des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propanols und Bis-(4-hydroxyphenyl)-methans.

Als kationisch polymerisierbare Verbindungen kommen ferner in Betracht: Phenoplaste.

Bevorzugte Phenoplaste sind aus einem Phenol und einem Aldehyd hergestellte Resole. Zu geeigneten Phenolen gehören Phenol selbst, Resorcin, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan, p-Chlorphenol, ein durch eine oder zwei Alkylgruppen mit je 1 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenol, wie o-, m- und p-Kresol, die Xylenole, p-tert.-Butylphenol und p-Nonylphenol sowie auch phenylsubstituierte Phenole, insbesondere p-Phenylphenol. Der mit dem Phenol kondensierte Aldehyd ist vorzugsweise Formaldehyd, doch kommen auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd und Furfural, in Frage. Gewünschtenfalls kann man ein Gemisch solcher härtbaren Phenol/Aldehydharze verwenden.

Die bevorzugten Resole sind Kondensationsprodukte des Phenols, p-Chlorphenols, Resorcins oder o-, m- oder p-Kresols mit Formaldehyd.

Die erfindungsgemässen härtbaren Gemische lassen sich in beliebiger Form erhalten, z.B. als homogene flüssige Gemische oder in homogener oder inhomogener glasiger Form. Homogene glasige Produkte können in an sich bekannter Weise zum Beispiel durch Verflüssigung fester polymerisierbarer organischer Materialien, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel, Erhitzen auf Temperaturen über ihren Glasumwandlungspunkt, Zugabe des Härtungsmittels gemäss Formel I oder II und Abkühlung der entstandenen Gemische erhalten werden.

In den erfindungsgemässen härtbaren Gemischen beträgt die Menge der Komponente (a) im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge (b).

Gegebenenfalls können in den erfindungsgemässen härtbaren Gemischen, insbesondere wenn als kationisch polymerisierbare Verbindung ein Epoxidharz enthalten ist, weitere thermische Härtungsmittel (c), wie zum Beispiel Polycarbonsäuren, Polycarbonsäureanhydride oder Polyphenole, enthalten sein. Solche Härtungsmittel müssen aber frei von funktionellen Gruppen sein, welche die kationische Härtung mit

Sulfoniumsalzen stören oder inhibieren, wie zum Beispiel Amino-, Nitrilo- oder Phosphinogruppen. Der Anteil eines solchen Härtungsmittel ist kleiner als die für die vollständige Aushärtung von (b) erforderliche stöchiometrische Menge des weiteren Härtungsmittels.

Ausserdem können die härtbaren erfindungsgemässen Gemische noch weitere mit der Komponente (b) copolymerisierbare Verbindungen, wie beispielsweise cyclische Ether oder cyclische Lactone, als Reaktionslösungsmittel enthalten. Solche Reaktionslösungsmittel sind beispielsweise Propylencarbonat, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton oder Tetrahydrofurfurylalkohol. Auch diese copolymerisierbaren Verbindungen müssen frei von die kationische Härtung störenden oder inhibierenden Gruppen sein. Im Falle der Verwendung von copolymerisierbaren Verbindungen beträgt deren Anteil im allgemeinen zwischen 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Menge an Komponente (b), und die Menge der Komponente (a) im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Menge an Komponente (b) und die Menge der copolymerisierbaren Verbindung.

Die erfindungsgemässen härtbaren Gemische können auch weitere, bekannte und üblicherweise in der Technik polymerisierbarer Materialien eingesetzte Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Glasfasern und sonstige Fasern, Flammschutzmittel, Antistatika, Verlaufmittel, Antioxydantien und Lichtschutzmittel.

Die erfindungsgemässen Gemische weisen bei Raumtemperatur eine ungewöhnlich lange Lagerstabilität (Topfzeit) auf, was insbesondere bei deren Verarbeitung in komplizierten Applikationen vorteilhaft ist.

Die erfindungsgemässen härtbaren Gemische lassen sich ganz allgemein zur Herstellung von gehärteten Produkten einsetzen, und können in der dem jeweils speziellen Anwendungsgebiet angepassten Formulierung, beispielsweise als Beschichtungsmassen, Lacke, Pressmassen, Tauchharze, Giessharze, Imprägnierharze, Laminierharze, 1- oder 2-Komponenten-Klebstoffe oder Matrixharze, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Gemische können bei relativ niedrigen Temperaturen rasch ausgehärtet werden. Im allgemeinen wendet man zur Aushärtung Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 60 bis 180°C, insbesondere 80 bis 150°C, an. Man kann an den erfindungsgemässen Gemischen auch erst eine Vorhärtung bei tieferen Temperaturen bis zum Gelieren der härtbaren Zusammensetzung durchführen, an die sich dann eine Aushärtung bei höheren Temperaturen anschliesst.

Die aus den erfindungsgemässen Gemischen durch thermische Härtung erhaltenen Produkte zeichnen sich vor allem durch einen hohen T_g -Wert und eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit auch die durch thermische Härtung der erfindungsgemässen Gemische erhaltenen Produkte, die feste, unlösliche und unschmelzbare, dreidimensional vernetzte Produkte darstellen.

Die Aushärtung erfolgt in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Imprägnierungen, Beschichtungen oder Verklebungen.

Beispiel 1:

Eine Mischung aus 1,07 g (5 mMol) Dibenzylsulfid und 1,70 g (5 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat in 20 ml Methylenchlorid wird unter Stickstoff während 2 1/2 Stunden (h) bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Die farblose Lösung schüttelt man mit Wasser aus und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der kristalline Rückstand mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Man erhält 2,20 g (92 % d. Theorie) Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat als farblose Kristalle vom Smp. 119-121°C.

Elementaranalyse für $C_{16}H_{19}SSbF_6$:

Berechnet: (%)	C = 40,11	H = 4,00	S = 6,69.
Gefunden: (%)	C = 39,91	H = 4,03	S = 6,88.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

1,41 (Triplet, 3H); 3,50 (Quartett, 4H); 4,91 (Singulett, 1H); 7,53 (Multipllett, 10H).

Beispiel 2:

a) In einem 750 ml Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, werden

21,4 g (0,1 Mol) Dibenzylsulfid und 10,8 g (0,1 Mol) Benzylalkohol in 300 ml Essigsäure vorgelegt.

Unter Rühren tropft man 20 ml konzentrierte Schwefelsäure innerhalb von 5 Minuten (Min.) zu. Anschliessend erwärmt man das Reaktionsgemisch mit einem Ölbad auf 70 °C Innentemperatur und rührt während 2 h. Die Hauptmenge Essigsäure wird abdestilliert und der Rückstand auf 200 ml Wasser gegossen. Man belässt die Suspension 1/2 h bei 0-5 °, filtriert und trocknet den kristallinen Rückstand im Vakuum bei RT. Es verbleiben 36,5 g (91 % der Theorie) Tribenzylsulfoniumhydrogensulfat als farblose Kristalle mit einem Smp. 170 °C (Zersetzung).

b) 16,84 g (0,041 Mol) Tribenzylsulfoniumhydrogensulfat werden in 750 ml Methanol warm gelöst. Zur trüben Lösung gibt man 16,04 g (0,082 Mol) festes Natriumhexafluoroantimonat und rührt 1 h bei RT. Nach Zugabe von 1 Spatel Aktivkohle wird filtriert und das klare Filtrat mit 750 ml Wasser versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, getrocknet, mit 100 ml Ether gewaschen und nochmals getrocknet. Man gewinnt 16,41 g (74 % der Theorie) von Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat als farblose Kristalle mit einem Smp. vom 170 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse für $C_{21}H_{21}SSbF_6$:

Berechnet: (%)	C = 46,81	H = 3,81	S = 5,92.
Gefunden: (%)	C = 47,44	H = 3,88	S = 6,09.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) in ppm:

4,78 (Singulett, 6 H); 7,32 (Singulett, 15 H).

Beispiel 3:

a) In einem 350 ml Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, werden 10,7 g (0,050 Mol) Dibenzylsulfid, 5,4 g (0,050 Mol) Benzylalkohol in 50 ml Essigsäure vorgelegt und mit dem Ölbad auf 50 °C erwärmt.

Unter Rühren tropft man die Lösung von 35,4 g (0,186 Mol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 100 ml Essigsäure zu. Anschliessend rührt man während 4 h bei 80 °C Innentemperatur. Die Hauptmenge Essigsäure entfernt man durch Destillation am Rotationsverdampfer und fügt zum Rückstand 100 ml Wasser sowie 50 ml Methylenchlorid. Nach dem Schütteln wird die Methylenchloridphase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und abrotiert. Es verbleiben 23,6 g (99 % Rohausbeute) eines gelblichen Oels. Dieses verrührt man in 130 ml Toluol, wobei Kristallisation eintritt. Nach Filtration und Trocknung verbleiben 11,1 g (47 % der Theorie) Tribenzylsulfonium-p-toluolsulfonat als farblose Kristalle.

Elementaranalyse für $C_{28}H_{28}S_2O_3$:

Berechnet: (%)	C = 70,56	H = 5,92	S = 13,45
Gefunden: (%)	C = 69,79	H = 6,01	S = 13,60.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) in ppm:

2,34 (Singulett, 3 H); 4,85 (Singulett, 6H); 7,30/7,70 (Multipllett, 19H).

b) 9,53 g (0,020 Mol) Tribenzylsulfonium-p-toluolsulfonat werden in einem Gemisch aus 60 ml Methanol und 40 ml Wasser durch leichtes Erwärmen gelöst. Bei RT werden 6,84 g (0,030 Mol) festes Kaliumhexafluoroarsenat zugefügt und die Suspension 2 h gerührt. Der kristalline Festkörper wird abfiltriert und im Vakuum bei RT getrocknet. Man erhält 9,48 g (96 % der Theorie) Tribenzylsulfoniumhexafluoroarsenat als farblose Kristalle.

Elementaranalyse für $C_{21}H_{21}SAsF_6$:

Berechnet: (%)	C = 51,02	H = 4,28	S = 8,49
Gefunden: (%)	C = 50,94	H = 4,34	S = 8,48.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO), in ppm:

4,69 (Singulett, 6H); 7,33 (Multipllett, 15H).

Beispiel 4:

- a) In ein Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Thermometer und geheiztem Tropftrichter, gibt man die Lösung von 108,06 g (0,45 Mol) Natriumsulfidmonohydrat und 6,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Phasentransferkatalysator) in 120 ml Wasser. Unter intensivem Rühren werden 98,8 g (0,60 Mol) 4-Chlorbenzylchlorid, bei 50 °C geschmolzen und bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb 50 Min. zuge-
tropft, wobei die Innentemperatur bei 40-50 °C gehalten wird. Man rührt noch 3 h bei RT, extrahiert mit 200
ml Diethylether, wäscht die Etherphase 3 mal mit wässriger Natriumchloridlösung (halbesättigt), trocknet
über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt den Ether am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in 100
ml Methanol suspendiert, filtriert und der Filtrückstand getrocknet. Man erhält 79,7 g (94 % der Theorie)
festes, farbloses Di-(4-chlorbenzyl)-sulfid mit einem Smp. von 42-44 °C.

Elementaranalyse für $C_{14}H_{12}Cl_2S$:

Berechnet (%)	C = 59,37	H = 4,27	S = 11,32	Cl = 25,04
Gefunden : (%)	C = 59,13	H = 4,35	S = 11,44	Cl = 25,14

¹H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) in ppm:

3,54 (Singulett, 4 H); 7,2 (Multipllett, 8 H).

- b) Zu der Lösung von 22,7 g (0,080 Mol) Di-(4-chlorbenzyl)-sulfid und 13,7 g (0,090 Mol) Chlorbenzyl-
alkohol in 64 ml Methylenchlorid tropft man 28,6 g einer Lösung von HBF_4 in Ether (Gehalt an HBF_4 = 54
Gew.-%) unter Rühren derart zu, dass die Innentemperatur zwischen 15-25 °C bleibt. Man rührt noch 2 h
bei RT, verdünnt mit Methylenchlorid, und wäscht 3 mal mit halbesättigter Natriumchloridlösung. Die
organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsver-
dampfer abdestilliert. Der feste Rückstand wird in 80 ml Toluol aufgeschlämmt und die Suspension filtriert.
Nach dem Trocknen verbleiben 33,6 g (85 % der Theorie) Tris-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als
farblose Kristalle mit einem Smp. von 154-156 °C.

Elementaranalyse für $C_{21}H_{18}Cl_3S^+BF_4^-$:

Berechnet (%)	C = 50,89	H = 3,66	S = 6,47	Cl = 21,48
Gefunden : (%)	C = 50,98	H = 3,80	S = 6,56	Cl = 21,55

¹H-NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) in ppm:

4,76 (Singulett, 6 H); 7,4 (Singulett, 12 H).

- c) 66,95 g (0,135 Mol) Tris-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat werden in einem 500 ml Rund-
kolben in 300 ml Methylenchlorid unter N_2 gelöst und auf 0 bis 5 °C abgekühlt. Es werden nun 26,0 g (0,24
Mol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben, man rührt bei derselben Temperatur während 4 h und
anschliessend filtriert man die Suspension.
Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 300 ml Wasser
bei RT während 2 1/4 h verrührt, filtriert und 2 mal mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird an der
Hochvakuumpumpe bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 91,8 g (115,3 % der Theorie) als Rohpro-
dukt.
Das Rohprodukt wird in 285 ml Isopropanol bei 90 °C gelöst und auf 0-5 °C abgekühlt. Die ausgefallenen
Kristalle werden filtriert und mit wenig, gekühltem Isopropanol (0-5 °C) nachgewaschen. Der Rückstand wird
bei RT über Nacht an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Man erhält 74,4 g (93,5 % der Theorie) des
getrockneten Tris-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonats mit einem Smp. von 132-134 °C.

Elementaranalyse für $C_{21}H_{18}Cl_3SSbF_6$:

Berechnet (%)	C = 39,13	H = 2,81	S = 4,97	Cl = 18,5	F = 17,68	Sb = 18,99
Gefunden : (%)	C = 39,1	H = 2,9	S = 4,9	Cl = 18,5	F = 17,4	Sb = 19,6

¹H-NMR (100 MHz in CDCl₃) in ppm:
7,1 (Quartett, 12 H); 4,5 (Singulett, 6 H).

5 Beispiel 5:

a) In ein Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, gibt man die Lösung von 269,0 g (1,12 Mol) Natriumsulfid-hydrat und 12,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Phasentransferkatalysator) in 300 ml Wasser. Unter intensivem Rühren werden unterhalb von 40 °C 212,6 g (1,52 Mol) 4-Methylbenzylchlorid innerhalb 30 Min. zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 1/2 h bei RT und anschließend 1/2 h bei 50-60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0-5 °C abgekühlt und 1/2 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, und der Rückstand in etwa 2 Liter Essigsäureethylester gelöst. Die organische Phase wird 2 mal mit deionisiertem Wasser ausgeschüttelt (pH -6) und über MgSO₄ getrocknet. Man entfernt den Essigsäureethylester am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird am Hochvakuum über Nacht bei RT getrocknet. Man erhält 174,8 g (95 % der Theorie) Di-(p-methylbenzyl)sulfid als leicht gelblich weisse Kristalle mit einem Smp. von 74-76 °C.

Elementaranalyse für C₁₆H₁₈S:

Berechnet: (%)	C = 79,29	H = 7,49	S = 13,23
Gefunden: (%)	C = 79,16	H = 7,3	S = 13,47.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃), in ppm:

2,33 (Singulett, 8 H); 3,58 (Singulett, 4 H); 7,15 (Singulett, 8 H).

b) In einem Reaktionsgefäß (750 ml), versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 85,1 g (0,351 Mol) Di-(p-methylbenzyl)sulfid und 51,5 g (0,421 Mol) p-Methylbenzylalkohol in 250 ml Methylchlorid vorgelegt. Unter Rühren tropft man innerhalb von 40 Min. 142,7 g einer etwa 54 gew.-%igen HBF₄-Lösung in Diethylether bei 20-30 °C Innentemperatur zu. Das Reaktionsgemisch wird bei RT während 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Methylchlorid verdünnt, und 4 mal mit deionisiertem Wasser ausgeschüttelt (pH 5-6). Man trocknet die organische Phase mit MgSO₄ und entfernt das Methylchlorid am Rotationsverdampfer. Das nicht vollständig vom Methylchlorid befreite Produkt wird in 250 ml Toluol während etwa 1 h bei RT und anschließend 1 h bei 0-5 °C verrührt. Die nun ausgefallenen Kristalle werden abgenutscht und mit wenig Toluol nachgewaschen. Das Produkt wird am Hochvakuum bei Raumtemperatur während 19 h getrocknet. Man erhält 118,6 g Tris-(p-methylbenzyl)sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 168-170 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

2,33 (Singulett, 9 H); 4,83 (Singulett, 6 H); 7,25 (Quartett, 12 H).

c) Analog Beispiel 4c) werden 100 g (230 mMol) Tris-(p-methylbenzyl)sulfoniumtetrafluoroborat mit 119,0 g (460 mMol) Natriumhexafluoroantimonat umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren in Isopropanol erhält man 117,1 g (87 % der Theorie) Tris-(p-methylbenzyl)sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 88-91 °C.

Elementaranalyse

Berechnet: (%)	C = 49,42	H = 4,67	S = 5,5
Gefunden: (%)	C = 49,8	H = 4,6	S = 6,4

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

2,34 (Singulett, 9 H); 4,85 (Singulett, 6 H); 7,25 (Quartett, 12 H).

Beispiel 6:

a) In ein Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, gibt man die Lösung von 75,0 g (0,374 Mol) Benzylphenylsulfid, 60,73 g (0,561 Mol) Benzylalkohol und 350 ml Methylchlorid. Unter Rühren tropft man innerhalb von 35 Min. 182,45 g (1,12 Mol) 54 gew.-%ige HBF₄ in Diethylether bei einer

Innentemperatur von 20-30 °C zu. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend bei RT 2 h gerührt. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 300-400 ml Methylenchlorid und extrahiert 4 mal mit Wasser (pH ~8). Anschliessend trocknet man die organische Phase über MgSO₄ und entfernt am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel. Das zurückgebliebene gelbbraune Öl wird in 400 ml Toluol verrührt, und bei 0-5 °C etwa 1 h kristallisieren gelassen. Man filtriert die Suspension und wäscht den Rückstand mit wenig, gekühltem Toluol (0-5 °C) nach. Das reine Produkt wird am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 123,8 g (87 % der Theorie) Dibenzylphenylsulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 110-115 °C.

¹H-NMR (in d₆-Aceton, 100 MHz) in ppm:

5,30 (Quartett, 4 H); 7,22-8,02 (Multipllett, 15 H).

b) Die Mischung aus 123,0 g (0,325 Mol) Dibenzylphenylsulfoniumtetrafluoroborat in 400 ml Methylenchlorid wird in einem 2 Liter Rundkolben bei RT unter N₂ klar gelöst. Anschliessend werden 117,8 g Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und bei RT während 3 1/2 h gerührt. Man filtriert nun die Suspension über Kieselgel und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer. Den leicht rötlichen viskosen Rückstand löst man erneut in 250 ml Methanol und nach der Zugabe von 250 ml Wasser lässt man das Produkt 1-2 h bei RT kristallisieren. Die Suspension wird filtriert und man wäscht den Rückstand mit Wasser nach. Anschliessend trocknet man das Produkt am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 163,9 g (95 % der Theorie) Dibenzylphenylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 105-109 °C.

Elementaranalyse					
Berechnet (%)	C = 45,6	H = 3,63	S = 6,08	Sb = 23,09	F = 21,62
Gefunden : (%)	C = 46,5	H = 3,7	S = 6,1	Sb = 22,4	F = 20,6.

¹H-NMR (d₆-Aceton; 100 MHz) in ppm:

5,37 (Quartett, 4 H); 7,25-8,04 (Multipllett, 15 H).

Beispiel 7:

a) Man setzt 5,66 g (20 mMol) Di-(4-chlorbenzyl)-sulfid, hergestellt gemäss Beispiel 4a), mit 2,6 g (24 mMol) Benzylalkohol und 8,13 g (50 mMol) 54 gew.-%iger HBF₄ in 20 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 6a) angegeben ist um. Man erhält 7,44 g (80 % der Theorie) Di-(4-chlorbenzyl)-phenylsulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 123-125 °C.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

4,71 (Singulett, 6 H); 7,27 (Dublett, 12 H).

b) Eine Mischung aus 7,0 g (15,2 mMol) Di-(4-chlorbenzyl)-phenylsulfoniumtetrafluoroborat und 25 ml Methylenchlorid wird unter N₂ in einem 100 ml Rundkolben klar gelöst und auf 0-5 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 5,9 g (22,8 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und etwa 3 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man gibt nun zum Rückstand 50 ml deionisiertes Wasser und kristallisiert das Produkt aus. Man lässt es 1-2 h bei 0-5 °C kristallisieren. Die nun durch eine Filtration gewonnenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 8,26 g Di-(4-chlorbenzyl)-phenylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 75-77 °C.

Elementaranalyse				
Berechnet (%)	C = 41,34	H = 3,14	S = 5,26	Cl = 11,62
Gefunden : (%)	C = 41,24	H = 3,15	S = 5,08	Cl = 12,37.

¹H-NMR (100 MHz) in ppm:

5,0 (Multipllett, 6 H); 7,44 (Multipllett, 13 H).

Beispiel 8:

a) 51,4 g (0,263 Mol) 2,4-Dichlorbenzylchlorid, 47,4 g (0,197 Mol) Natriumsulfid-hydrat und 2,5 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 60 ml Wasser werden wie in Beispiel 5a) zur Umsetzung gebracht. Man erhält 45,9 g (99 % der Theorie) Bis-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfid als gelbliche klare Flüssigkeit.

Elementaranalyse				
Berechnet (%)	C = 47,76	H = 2,86	S = 9,11	Cl = 40,28
Gefunden : (%)	C = 47,4	H = 2,9	S = 8,3	Cl = 41,64.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

3,74 (Singulett, 4 H); 7,12-7,41 (Multipllett, 6 H).

b) Es werden 7,04 g (20 mMol) Bis-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfid, 4,76 g (26,8 mMol) 2,4-Dichlorbenzylalkohol und 9,28 g (57 mMol) 54 gew.-%ige HBF₄ (in Diethylether) in 16 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 5b) umgesetzt. Man erhält 3,76 g (31 % der Theorie) Tris-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 180-182 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

5,22 (Singulett, 6 H); 7,2-7,85 (Multipllett, 9 H).

c) Man setzt 3,5 g (5,8 mMol) des gemäss Beispiel 5b) erhaltenen Produktes mit 2,99 g (11,8 mMol) Natriumhexafluoroantimonat in 35 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 7c) um und erhält 3,99 g (91,9 % der Theorie) eines Rohproduktes. Das Rohprodukt suspendiert man in 10 ml Isopropanol und rührt während 1 h bei RT. Anschliessend wird die Suspension auf 0-5 °C abgekühlt, filtriert und der Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 3,45 g (79,5 % der Theorie) Tris-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 158-160 °C.

Elementaranalyse						
Berechnet (%)	C = 33,7	H = 2,02	S = 4,29	Cl = 28,44	F = 15,24	Sb = 16,28
Gefunden : (%)	C = 33,4	H = 2,1	S = 4,1	Cl = 28,7	F = 14,7	Sb = 16,5.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

5,3 (Singulett, 6 H); 7,4-7,8 (Multipllett, 9 H).

Beispiel 9:

a) Eine Mischung aus 129,7 g (0,54 Mol) Natriumsulfid-hydrat, 8,74 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 145 ml Wasser wird in einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, bei Raumtemperatur gelöst. Unter intensivem Rühren werden 141,67 g (0,72 Mol) 3,4-Dichlorbenzylchlorid innerhalb 10 Min. so zugegeben, dass die Innentemperatur 50 °C nicht übersteigt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 3 1/2 h bei RT gerührt. Man filtriert das Reaktionsgemisch und trocknet den Rückstand mit der Hochvakuumpumpe. Das Rohprodukt wird in 160 ml Essigsäureethylester am Rückfluss gelöst und anschliessend bei 0-5 °C 1-2 h kristallisieren gelassen. Das umkristallisierte Produkt wird abfiltriert und am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 98,37 g (77,6 % der Theorie) Bis-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 98-99 °C.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

3,53 (Singulett, 4 H); 7,03-7,42 (Multipllett, 6 H).

b) In einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 14,08 g (40 mMol) Bis-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfid, 10,47 g (58,8 mMol) 3,4-Dichlorbenzylalkohol in 50 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren tropft man der Lösung innerhalb von 10 Min. bei 20-30 °C Innentemperatur 20,15 g (123,9 mMol) Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige in Diethylether) zu und lässt das Reaktionsgemisch 4 h bei RT rühren. Es werden nun nochmals 1,13 g Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige in Diethylether) zum Reaktionsgemisch gegeben und man rührt es 3 h bei RT. Dann filtriert man das Reaktionsgemisch und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT. Das Rohprodukt wird erneut in 100 ml Wasser bei RT verrührt, filtriert und der Rückstand wird bei RT am Hochvakuum über Nacht getrocknet. Man erhält 18,3 g (76,41 % der Theorie) Tris-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 201-203 °C.

¹H-NMR (100 MHz, DMSO) in ppm:

4,8 (Singulett, 6 H); 7,32-7,64 (Multipllett, 9 H).

c) Die Mischung aus 7,5 g (12,71 mMol) Tris-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat und 220 ml Aceton wird unter Stickstoff im 3-Halskolben bei etwa 30 °C gelöst und anschliessend werden 4,93 g (19,06 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 3 h bei RT gerührt und dann mit 220 ml Methylenchlorid versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Suspension wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat befreit man mit dem Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln. Der Rückstand verrührt man erneut bei RT in 50 ml Wasser, filtriert und trocknet das Festprodukt bei RT am Hochvakuum. Man erhält 9,46 g (99,47 % der Theorie) weisse Kristalle (Rohprodukt 1).

9,46 g vom Rohprodukt 1 werden bei RT in 75 ml Aceton gelöst. Unter Stickstoff werden 4,2 g (16 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und 3/4 h bei Raumtemperatur verrührt. Es werden 100 ml Methylenchlorid zugegeben, und nach 25 Min. filtriert man das Reaktionsgemisch über Kieselgur und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln. Den Rückstand verrührt man bei RT in 50 ml Wasser, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 8,42 g weisse Kristalle (Rohprodukt 2).

Das Rohprodukt 2 löst man in 110 ml Methanol bei 50-60 °C und fügt 150 ml Wasser zu. Man rührt die Suspension während 3 h bei RT, kühlt die Suspension auf 0-5 °C ab, filtriert, und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser nach. Das gereinigte Produkt wird bei RT am Hochvakuum über Nacht getrocknet. Man erhält 7,74 g (81 % der Theorie) Tris-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 164-166 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

5,17 (Singulett, 6 H); 7,44-7,67 (Multipllett, 9 H).

Beispiel 10:

a) Eine Mischung aus 98,8 g (0,411 Mol) Natriumsulfid, 5,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 110 ml Wasser wird in einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer, Thermometer und heizbarem Tropftrichter, gelöst. Unter intensivem Rühren werden 107,2 g geschmolzenes 2,6-Dichlorbenzylchlorid innerhalb 25 Min. so zugetropft, dass die Innentemperatur 55 °C nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 9a) aufgearbeitet und man erhält 77,6 g (80 % der Theorie) Bis-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 128-130 °C.

Elementaranalyse

Berechnet: (%)	C = 47,76	H = 2,86	Cl = 40,28	S = 9,11
Gefunden: (%)	C = 47,7	H = 2,95	Cl = 40,1	S = 8,96.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

4,18 (Singulett, 4 H); 7,02-7,35 (Multipllett, 6 H).

b) In einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 14,1 g (40 mMol) Bis-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfid und 9,5 g (53,8 mMol) 2,6-Dichlorbenzylalkohol in 72 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren tropft man innerhalb 20 Min. bei 20-30 °C Innentemperatur 18,53 g (114 mMol) Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige in Diethylether) zu und rührt das Reaktionsgemisch 4 h. Nachträglich werden noch 2,26 g (13,9 mMol) HBF₄ dem Reaktionsgemisch bei RT zugegeben, und es wird 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man verrührt den Rückstand in 100 ml Wasser bei RT, filtriert und lässt den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht trocknen. Man erhält 17,49 g (74,25 % der Theorie) Tris-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 185-195 °C.

c) Die Mischung aus 15,0 g (25 mMol) Tris-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat in 250 ml Methylenchlorid wird in einem 3-Halskolben bei etwa 30 °C gelöst und dann wie in Beispiel 9c) bei RT mit Natriumhexafluoroantimonat umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gemäss Beispiel 9c) erhält man 12,6 g (67,4 % der Theorie) Tris-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 216-218 °C.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

5,61 (Singulett, 6 H); 7,67 (Singulett, 9 H).

Beispiel 11:

In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 15,64 g (0,108 Mol) 4-Chlorthiophenol, 18,10 g (0,100 Mol) 4-Chlorbenzylchlorid, 100 ml Toluol und 0,3 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat bei RT gelöst. Unter gutem Rühren werden 20,0 g (0,15 Mol) 30%-ige wässrige Natronlauge portionenweise zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 3 h bei RT gerührt. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit wenig Wasser und extrahiert die organische Phase 3 mal mit neutralem Wasser und trocknet die organische Phase über $MgSO_4$. Nachdem man das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt hat, verrührt man den Rückstand in 30 ml Methanol/Wasser (9:1), filtriert, und trocknet das gereinigte Produkt während 4 h am Hochvakuum bei RT. Man erhält 24,1 g (89 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-4-chlorbenzylsulfid als farblose Kristalle mit einem Smp. von 67-69 °C.

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 58,0	H = 3,74	S = 11,91	Cl = 26,34
Gefunden: (%)	C = 57,83	H = 3,8	S = 12,13	Cl = 26,21.

1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) in ppm:

4,02 (Singulett, 2 H); 7,20 (Singulett, 8 H).

b) Man setzt 5,2 g (19,4 mMol) 4-Chlorphenyl-4-chlorbenzylsulfid, 4,14 g (29,0 mMol) 4-Chlorbenzylalkohol und 14,15 g (87 mMol) Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige im Diethylether) in 20 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 8a) um und erhält 7,23 g (77,4 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-bis-(4-chlorbenzyl)-sulfonium-tetrafluorborat als weissbeige Kristalle mit einem Smp. von 147-148 °C.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

5,4 (Quartett, 4 H); 7,34-8,12 (Multipllett, 12 H).

c) In einem 3-Halskolben werden unter Stickstoff 6,88 g (14,3 mMol) 4-Chlorphenyl-bis-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluorborat bei RT in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Man gibt 5,54 g (21,4 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zu und rührt das Reaktionsgemisch während 3 1/2 h bei RT. Man filtriert die Suspension und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel durch Rotationsverdampfung. Den Rückstand verrührt man in 50 ml Methanol und gibt 100 ml Wasser zu. Die Suspension wird 1/2 h bei RT und 1/2 h bei 0-5 °C gerührt dann filtriert und der Rückstand wird über Nacht bei RT am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 8,0 g (88,7 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-bis-(4-Chlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 130-132 °C. 1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm: 5,45 (Quartett, 4 H); 7,34-8,13 (Multipllett, 12 H).

Beispiel 12:

a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 108,23 (0,45 Mol) Natriumsulfid-hydrat und 6,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 120 ml Wasser bei RT gelöst. 105,98 g (0,8 Mol) 1-Chlormethylnaphthalin werden in 200 ml Toluol gelöst und innerhalb 1/2 h so zur Vorlage zugeotropft, dass die Innentemperatur 40-50 °C beträgt. Nach dem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch während 2 1/2 h bei RT nachgerührt und anschliessend filtriert. Man löst den Rückstand in etwa 500 ml Methylenchlorid und wäscht 3 mal mit Wasser nach. Anschliessend trocknet man die organische Phase mit $MgSO_4$ und entfernt am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel. Dem nun entstandenen Rückstand werden 250 ml Isopropanol zugegeben. Dieses Gemisch wird bei RT und anschliessend bei 0-5 °C je 1 1/2 h gerührt, dann filtriert, und den Rückstand trocknet man bei RT am Hochvakuum über Nacht. 69,9 g vom getrockneten Rohprodukt werden in 785 ml Isopropanol/Aceton (1:1) am Rückfluss gelöst und bei 0-5 °C während 3 h auskristallisiert. Man filtriert die Suspension und wäscht mit wenig Isopropanol nach. Anschliessend trocknet man den Rückstand bei RT am Hochvakuum über Nacht. Man erhält 53,2 g (78 % der Theorie) Bis-(1-naphthylmethyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 104-106 °C.

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 84,03	H = 5,77	S = 10,2
Gefunden: (%)	C = 83,85	H = 5,8	S = 10,25.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

4,13 (Singulett, 4 H); 7,25-8,0 (Multipllett, 14 H).

- b) Es werden 5,0 g (15,9 mMol) Bis-(1-naphthylmethyl)-sulfid und 5,93 g (17,5 mMol) Triäthylxoniumhexafluoroantimonat in 30 ml Methylenchlorid gemäss Beispiel 1a) umgesetzt und man erhält 9,07 g (98 % der Theorie) Bis-(1-naphthylmethyl)-ethylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle vom Smp. 101-105 °C.

Elementaranalyse					
Berechnet: (%)	C = 49,76	H = 4,0	S = 5,53	Sb = 21,02	F = 19,88
Gefunden: (%)	C = 52,2	H = 4,2	S = 5,1	Sb = 21,3	F = 18,1.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

- 1,34 (Triplet, 3 H); 3,77 (Quartett, 2 H); 5,50 (Quartett, 4 H); 7,49-8,15 (Multipllett, 14 H).

Beispiel 13:

- a) In einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 13,25 g (42,14 mMol) Bis-(1-naphthylmethyl)-sulfid und 8,0 g (50,6 mMol) Naphthyl-1-methanol in 50 ml Methylenchlorid bei RT vorgelegt. Es werden 17,2 g (105,4 mMol) HBF₄ (54%-lg in Diethylether) innerhalb 25 Min. so zugetropft, dass die Innentemperatur 30 °C nicht übersteigt. Anschliessend wird bei RT und bei 30-35 °C je 2 h gerührt. Man tropft innerhalb 10 Min. 2 g Naphthyl-1-methanol, in 5 ml Methylenchlorid gelöst, dem Reaktionsgemisch zu, und lässt bei 30-35 °C 1 1/2 h ausreagieren. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid und wäscht 4 mal mit Wasser (pH ~7). Anschliessend wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Den Rückstand verrührt man bei 0-5 °C portionenweise mit Toluol so lange, bis gut filtrierbare Kristalle isoliert werden können. Den filtrierten Rückstand trocknet man am Hochvakuum bei RT während etwa 20 h. Man erhält 21,37 g (93,5 % der Theorie) Tris-(1-naphthylmethyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weiss-gräuliche Kristalle mit einem Smp. von 115-120 °C unter Zersetzung.

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 73,01	H = 5,02	S = 5,91
Gefunden: (%)	C = 75,9	H = 5,4	S = 5,25.

- b) Die Mischung aus 15,0 g (27,7 mMol) Tris-(1-naphthylmethyl)-sulfoniumtetrafluoroborat in 100 ml Methylenchlorid wird in einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, unter N₂-Atmosphäre bei RT vorgelegt und 10,73 g (41,5 mMol) Natriumhexafluoroantimonat werden zugegeben. Die Suspension wird während 4 h gerührt, dann filtriert und das Filtrat wird zur Trockene eingeengt. Den Rückstand verrührt man bei 0-5 °C während etwa 1 h in 50 ml Methanol/Wasser (1:1), filtriert und verrührt den Rückstand nochmals in 50 ml Isopropanol bei 0-5 °C während 2 h. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand am Hochvakuum bei RT während der Nacht getrocknet. Man erhält 10,3 g (53,8 % der Theorie) Tris-(1-naphthylmethyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weiss-graue Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 120-125 °C.

Beispiel 14:

- a) In einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 20,4 g (84,8 mMol) Natriumsulfid-hydrat und 1,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 25 ml Wasser bei RT gelöst. 25,0 g (113 mMol) 2-Brommethyl-naphthalin werden in 35 ml Wasser gelöst und innerhalb von 20 Min. so zugetropft, dass die Innentemperatur des Reaktionsgemisches 40-50 °C beträgt. Nach dem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch während 2 1/2 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Toluol verdünnt und die organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in 315 ml Aceton/Isopropanol (1:1) am Rückfluss gelöst, heiss filtriert, und die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschliessend lässt man 1/2 h

bei 0-5 °C auskristallisieren, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 13,25 g (74,5 % der Theorie) Bis-(2-naphthylmethyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 119-121 °C.

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 84,03	H = 5,77	S = 10,2
Gefunden: (%)	C = 84,0	H = 5,83	S = 10,47.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

3,86 (Singulett, 4 H); 7,44-7,92 (Multipllett, 14 H).

b) Die Mischung aus 5,0 g (15,9 mMol) Bis-(2-naphthylmethyl)-sulfid und 5,93 g (17,49 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat in 40 ml Methylenchlorid wird unter Stickstoff während 4 h bei RT gerührt. Die farblose Lösung verdünnt man mit Methylenchlorid und schüttelt mit Wasser aus (pH ~7). Anschliessend trocknet man die organische Phase mit MgSO₄ und entfernt das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt verrührt man während 1 h in 40 ml Toluol bei 0-5 °C, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 8,88 g Bis-(2-naphthylmethyl)-ethylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle (94,25 % der Theorie) mit einem Smp. von 152-153 °C.

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 49,77	H = 4,0	S = 5,53
Gefunden: (%)	C = 49,85	H = 4,1	S = 6,34.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

1,50 (Triplet, 3 H); 3,65 (Quartett, 2 H); 5,17 (Singulett, 4 H); 7,55-8,14 (Multipllett, 14 H).

Beispiel 15:

a) In einem Reaktionsgefäss, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 10,72 g (50 mMol) Dibenzylsulfid in 25 ml Methylenchlorid bei RT gelöst und auf 0-5 °C abgekühlt. Innerhalb 5 Min. tropft man unter N₂-Atmosphäre 12,19 g HBF₄ (54%-ig in Diethylether) zu und beginnt mit dem Einleiten von Propylengas. Es wird nun solange Propylengas eingeleitet, bis im Reaktionsgemisch praktisch kein Dibenzylsulfid mehr nachgewiesen werden kann (Nachweismethode: Dünnschicht: Kieselgel F60; mobile Phase: Methylenchlorid/Methanol (95:5)). Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid und wäscht 3 mal mit Wasser (pH ~7). Nach dem Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ entfernt man am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel und verrührt den Rückstand in 50 ml Toluol während etwa 2 h bei 0-5 °C. Nachher wird die Suspension filtriert und der Rückstand am Hochvakuum über Nacht bei RT getrocknet. Man erhält 9 g (52,3 % der Theorie) Dibenzylisopropylsulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 67-69 °C.

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 59,32	H = 6,15	S = 9,31
Gefunden: (%)	C = 59,5	H = 6,2	S = 9,3.

b) Die Mischung aus 3,44 g (10 mMol) Dibenzylisopropylsulfoniumtetrafluoroborat in 15 ml Methylenchlorid wird in einem 3-Halskolben unter Stickstoff bei RT vorgelegt, und auf 0-5 °C abgekühlt. Nachdem man 3,88 g (15 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben hat, rührt man das Reaktionsgemisch 2-3 h bei 0-5 °C. Die Suspension wird filtriert und vom Filtrat das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand verrührt man erneut während 1 h in 20 ml Wasser, filtriert, und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 4,33 g (88 % der Theorie) Dibenzylisopropylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 103-106 °C.

Elementaranalyse			
Berechnet (%)	C = 41,4	H = 4,29	S = 6,5
Gefunden : (%)	C = 41,8	H = 4,4	S = 6,74.

5

Beispiel 16:

- 10 a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 8,75 g (50 mMol) α,α' -Dichlor-p-xylyl und 18,6 g (150 mMol) Benzylmercaptan in 60 ml Toluol klar gelöst. In 14 g 50%-ige wässrige Natronlauge werden 200 mg Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zum Teil gelöst und zum Reaktionsgemisch innerhalb 10 Min. so zugetropft, dass die Innentemperatur 45 °C nicht übersteigt. Man gibt 10 ml Toluol und 5 ml Wasser zum Reaktionsgemisch und rührt 2 1/2 h bei RT. Das Reaktionsgemisch 15 verdünnt man mit Toluol und schüttelt die organische Phase mehrmals mit Wasser (pH ~7) aus. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und lässt den Rückstand während 2 Tagen stehen. Das Rohprodukt löst man am Rückfluss in 100 ml Isopropanol und lässt es auf RT abkühlen. Anschliessend lässt man die Suspension während 3 h bei 0-5 °C auskristallisieren. Die 20 Suspension wird filtriert, und den Rückstand trocknet man am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 15,32 g (87,4 % der Theorie) p-Xylylen-di-(benzylsulfid) mit einem Smp. von 64-66 °C.

Elementaranalyse			
Berechnet (%)	C = 75,38	H = 6,33	S = 18,29
Gefunden : (%)	C = 74,9	H = 6,55	S = 18,35.

25

¹H-NMR (100 MHz in $CDCl_3$) in ppm:

- 30 3,59 (Multiplett, 8 H); 7,25 (Multiplett, 14 H).

- b) Die Mischung aus 1,75 g (5 mMol) p-Xylylen-di-(benzylsulfid) in 20 ml Methylenchlorid wird in einem 3-Halskolben unter Stickstoff bei RT gelöst. Zur Mischung gibt man 2,73 g (8,1 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat und rührt während 4 h. Man gibt nochmals 0,5 g (1,43 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat zu und rührt das Reaktionsgemisch über Nacht. Das Reaktionsgemisch wird auf 0-5 °C abgekühlt und filtriert. Den Rückstand verrührt man während 1 h in 25 ml Wasser, filtriert und trocknet das 35 Rohprodukt am Hochvakuum bei RT über Nacht. Das Rohprodukt suspendiert man in 90 ml Methanol und erwärmt 3-5 Min. am Rückfluss des Lösungsmittels. Nach dem Abkühlen auf RT lässt man 2 h bei 0-5 °C kristallisieren, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 2,53 g (59,9 % der Theorie) p-Xylylen-di-(benzylethylsulfonium)-di-(hexafluoroantimonat) als weisse Kristalle mit einem Smp. von 157-158 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

- 40 1,45 (Triplett, 2 H); 3,55 (Quartett, 1 H); 4,94 (Singulett, 4 H); 4,98 (Singulett, 4 H); 7,5-7,69 (Multiplett, 14 H).

45 Beispiel 17:

- a) Man setzt 3,51 g (10 mMol) p-Xylylen-di-(benzylsulfid) gemäss Beispiel 16a) 2,7 g (25 mMol) Benzylalkohol und 4,88 g (30 mMol) HBF_4 (54%ig in Diethylether) in 15 ml Methylenchlorid und 50 ml Wasser analog Beispiel 9b) um und erhält 4,37 g (61,7 % der Theorie) p-Xylylen-di-(dibenzylsulfonium)-di-(tetrafluoroborat) als weisse Kristalle mit einem Smp. von 159-161 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

- 50 4,91 (Singulett, 12 H); 7,4 (Multiplett, 24 H).

- b) Die Mischung aus 4,0 g (5,65 mMol) p-Xylylen-di-(dibenzylsulfonium)-di-(tetrafluoroborat) in 550 ml Aceton wird unter leichtem Erwärmen in einem 3-Halskolben gelöst. Bei Raumtemperatur werden 4,38 g (16,94 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und 4 h gerührt. Nach der Zugabe von 800 ml 55 Methylenchlorid rührt man 1 1/2 h bei 0-5 °C und filtriert das Reaktionsgemisch. Vom Filtrat entfernt man am Rotationsverdampfer die Lösungsmittel und verrührt den Rückstand in 50 ml Wasser während 3 h bei RT. Man filtriert nochmals und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT während 12 h. Man erhält

5,2 g (91 % der Theorie) p-Xylylen-di-(dibenzylsulfonium)-di-(hexafluoroantimonat) als farblose Kristalle mit einem Smp. von 130-133 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

4,95 (Singulett, 12 H); 7,40 (Multipllett, 24 H).

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

70 g Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,25 Äquivalenten/kg, 30 g 3',4'-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat mit einem Epoxidgehalt von 7,1 Äquivalenten/kg und 2 g Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 1 werden auf einem Dreiwälzenstuhl zu einer feinen Suspension homogenisiert. Die Gellierzeit dieser Mischung wird bei 120 °C auf einer geheizten Metallplatte (Gellierzeitplatte) gemessen. Die Reaktivität der Mischung sowie die Glasübergangstemperatur (T_g) werden in einem Differential Scanning Calorimeter (DSC), Gerät DSC TA 3000 der Mettler AG, CH-Greifensee, wie folgt ermittelt.

1. Lauf (50 ° bis 300 °C; Heizrate 10 °/min): Messung von Temperaturmaximum des Enthalpiepeaks (Peaktemperatur) sowie Reaktionsenthalpie (ΔH).

2. Lauf (50 ° bis 250 °C; Heizrate 10 °/min): Messung von T_g aufgrund des Enthalpiesprunges (Mittelwert).

Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel B

Es wird wie in Beispiel A eine Mischung hergestellt, wobei als Sulfoniumsalz jetzt 2 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 verwendet werden. An der Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel C

1 g Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 1 wird in 20 g Methylhexahydrophthalisäureanhydrid gelöst, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Diese vermischt man wie in Beispiel A mit 70 g Bisphenol A-diglycidylether und 30 g 3',4'-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat mit einem Epoxidgehalt von 7,1 Äquivalenten/kg zu einer homogenen Flüssigkeit. An dieser Formulierung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH, und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel D

Es wird wie in Beispiel C eine Mischung hergestellt, wobei als Sulfoniumsalz jetzt 1 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 verwendet wird. An der Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel E

Es wird wie in Beispiel C einer Mischung hergestellt, wobei als Sulfoniumsalz jetzt 1 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroarsenat gemäss Beispiel 3 verwendet wird. An dieser Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel F

Durch Erwärmen von 100 g Bisphenol A-diglycidylether gemäss Beispiel A und 1 g Tribenzylsulfonium-

hexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 auf etwa 50 °C wird eine homogene Lösung hergestellt. An dieser Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel G

Es wird wie in Beispiel F eine homogene Lösung hergestellt durch Erwärmen von 100 g 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat gemäss Beispiel A und 1 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 auf 50 °C. Die Messergebnisse dieser Mischung hinsichtlich Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

Messergebnisse der Gemische gemäss der Beispiele A bis D					
Gemisch gemäss Beispiel	Gellierzeit bei 120 °C [sec]	Peaktemperatur [°C]	ΔH [J/g]	Glastemperatur T_g [°C]	Aspekt des Harzes
A	75	128	567	142	gelblich
B	25	115	582	152	gelblich
C	140	142	492	154	hellgelb
D	50	132	520	163	hellgelb
E	210	132	238	84	hellgelb
F	75	134	519	170	hellgelb
G	15	121	595	-)	hellgelb

) keine Messung

Beispiel H-1 bis H-14

Gemäss Beispiel C werden je 1 g Sulfoniumsalz der Beispiele 4 bis 17 in 20 g Methylhexahydrophthal-säureanhydrid gelöst, eventuell unter Erwärmen auf < 100 °C, und mit 70 g Bisphenol A-diglycidylether und 30 g 3',4'-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat zu einer homogenen Flüssigkeit gemischt. Die Messergebnisse dieser Gemische sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2

Messergebnisse der Beispiele H-1 bis H-14					
Beispiel	Sulfoniumsalz gemäss Beispiel	Gellerzeit bei 120 ° C [sec]	Peaktemperatur [° C]	ΔH [J/g]	T_g [° C]
H-1	4	110	128	471	154
H-2	5	40	127	524	155
H-3	6	17	113	511	155
H-4	7	50	131	520	156
H-5	8	30	128	514	158
H-6	9	65	130	507	154
H-7	10	22	122	509	152
H-8	11	< 10	94	478	159
H-9	12	35	124	515	157
H-10	13	< 10	106	512	160
H-11	14	95	137	493	156
H-12	15	130	138	507	159
H-13	16	140	142	516	154
H-14	17	80	124	513	154

Beispiele I-1 bis I-2

Gemäss Beispiel C werden je 1 g Sulfoniumsalz in 20 g Methylhexahydrophthalsäureanhydrid gelöst, eventuell durch Erwärmen auf < 100 ° C, und mit 50 g Bisphenol A-diglycidylether und 50 g Bisphenol F-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 6,1 Äquivalenten/kg zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

Messergebnisse der Beispiele I-1 bis I-2						
Beispiel	Sulfoniumsalz gemäss Beispiel	Gellerzeit bei 120 ° C [sec]	Peaktemperatur [° C]	ΔH [J/g]	T_g [° C]	Aspekt des Harzes
I-1	2	115	138	518	148	gelbbraun
I-2	4	50	130	514	151	gelbbraun

Beispiele K-1 bis K-4

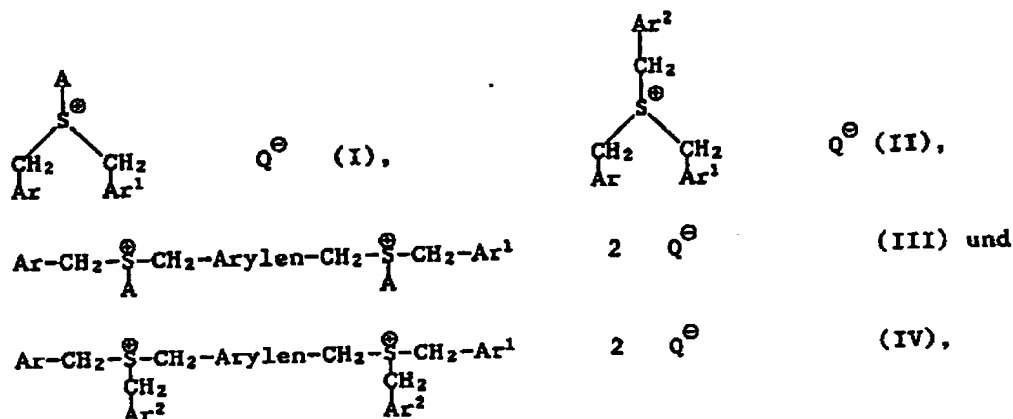
Je 1 g Sulfoniumsalz werden in 10 g eines Reaktivlösungsmittel gelöst und mit 50 g Bisphenol A-diglycidylether und 50 g Bisphenol F-diglycidylether zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

Messergebnisse K-1 bis K-4						
Beispiel	Sulfoniumsalz gemäss Beispiel	Reaktivlösungsmittel	Gelierzzeit bei 120 °C [sec]	Peaktemperatur [°C]	ΔH [J/g]	T_g [°C]
K-1	2	Propylencarbonat	130	138	541	98
K-2	2	ϵ -Caprolacton	235	138	526	138
K-3	2	γ -Butyrolacton	201	140	528	134
K-4	4	Tetrahydrofurfurylalkohol	20	104	515	116

Ansprüche

1. Sulfoniumsalze der Formeln I bis IV



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeutet und Q[⊖] für SbF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₅OH⁻ steht.

2. Sulfoniumsalze der Formeln I und II gemäss Anspruch 1, worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl

bedeuten und Q^{\ominus} für SbF_6^- , AsF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

3. Sulfoniumsalze der Formel I oder II gemäss Anspruch 1, worin A ein C_1 - C_{12} -Alkyl oder ein unsubstituiertes oder durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, Ar, Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cl oder Br einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeuten und Q^{\ominus} für SbF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

4. Sulfoniumsalze der Formel II gemäss Anspruch 1, worin Ar, Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cl oder Br substituiertes Phenyl bedeuten und Q^{\ominus} für SbF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

5. Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat, Tris-(p-methylbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat, Tris-(p-chlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat und Dibenzyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonat.

6. Härtpbares Gemisch enthaltend

(a) mindestens ein Sulfoniumsalz der Formel I bis IV gemäss Anspruch 1 und

(b) mindestens ein kationisch polymerisierbares organisches Material.

7. Härtpbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend ein Sulfoniumsalz der Formeln I oder II.

8. Härtpbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend ein Sulfoniumsalz der Formel I oder II, worin A ein C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet, Ar, Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cl oder Br einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeuten und Q^{\ominus} für SbF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

9. Härtpbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend als Sulfoniumsalz Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat.

10. Härtpbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend als kationisch polymerisierbares organisches Material ein Epoxidharz.

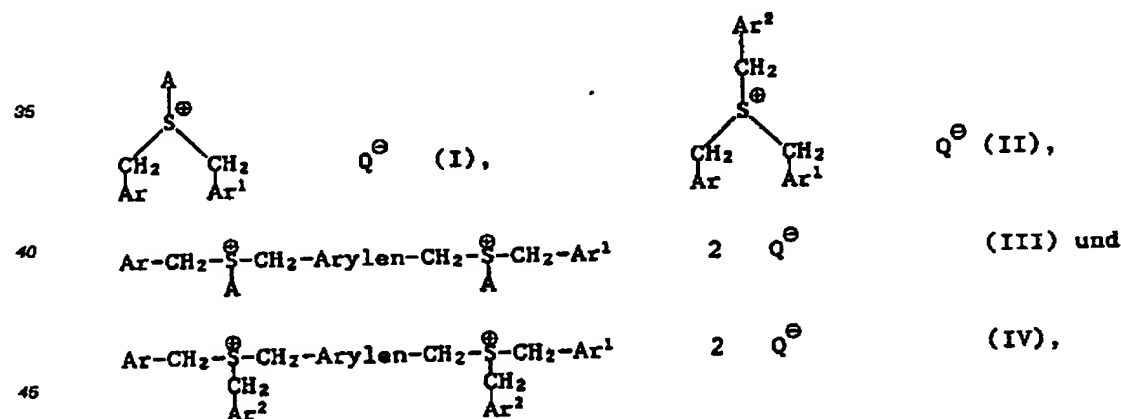
11. Härtpbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend ausserdem (c) ein thermisches Härtungsmittel.

12. Härtpbares Gemisch gemäss Anspruch 11, enthaltend als thermisches Härtungsmittel ein Polycarbonsäureanhydrid.

13. Die durch thermische Härtung der Gemische gemäss Anspruch 6 erhaltenen Produkte.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfoniumsalzen der Formeln I bis IV



worin A für ein C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_{10} -Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder

Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthylen bedeutet und Q^{\ominus} für SbF_6^- , AsF_6^- oder SbF_5OH^- steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Sulfid der Formel V

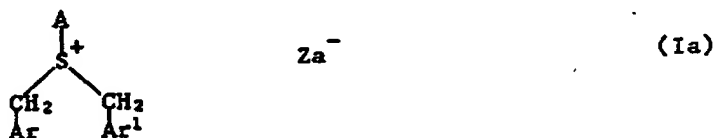


worin Ar und Ar^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I oder II haben, entweder

(a) mit molaren Mengen eines Oxoniumsalzes der Formel VI



worin A die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und Z^- für Q^- , $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, zu Verbindungen der Formel I oder der Formel Ia

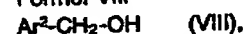


umsetzt, worin Za^- für $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, und anschliessend die Verbindungen der Formel Ia durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII

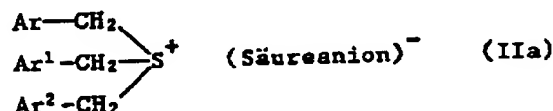


worin Y^+ für ein Alkalimetallkation oder $N(R_4)^+$ steht, wobei R ein Wasserstoff oder ein C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, und Q^- die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, oder

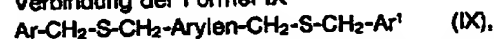
(b) in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Alkohols der Formel VIII



worin Ar^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, zu einem Sulfoniumsalz dieser Säure der Formel IIa

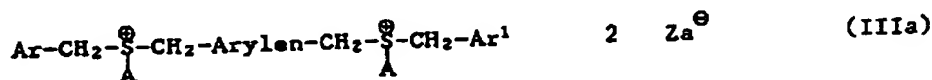


umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel IIa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel II umsetzt, oder indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel IX



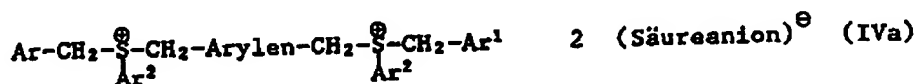
worin Ar und Ar^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel III oder IV haben, entweder

(c) mit 2 Mol eines Oxoniumsalzes der Formel VI zu Verbindungen der Formel III oder der Formel IIIa



umsetzt, worin Za^- für $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, und anschliessend die Verbindung der Formel IIIa durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel III umsetzt, oder

(d) in Gegenwart einer starken Säure mit 2 Mol eines Alkohols der Formel VIII zu einem Disulfoniumsalz dieser Säure der Formel IVa



umsetzt und anschliessend das Disulfoniumsalz der Formel IVa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel IV umsetzt.

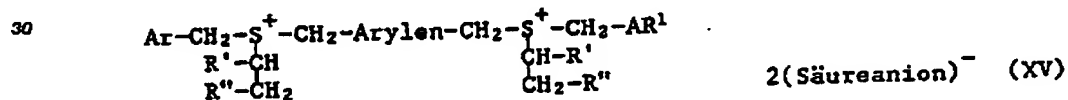
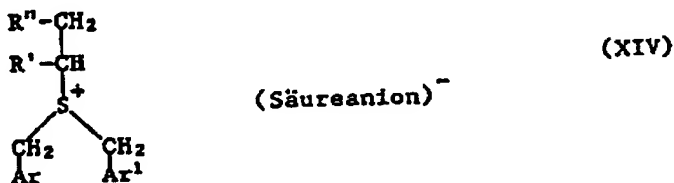
2. Verfahren zur Herstellung von Sulfoniumsalzen der Formel I und III gemäss Anspruch 1, worin A für den Rest der Formel XII



steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom oder zusammen mit dem Ethylenrest ein bis zu 12 C-Atome enthaltendes Alkyl oder ein bis zu 8 C-Atome enthaltendes Cycloalkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Sulfid der Formel V in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Olefins der Formel XII



zu einem Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV



umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel I bzw. III, worin A den Rest der Formel XII bedeutet, umsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0015

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 70, Nr. 7, 17. Februar 1969, Seite 278, Zusammenfassung Nr. 28546b, Columbus, Ohio, US; T. HASHIMOTO et al.: "Synthesis of some sulfonium fluoroborates", & NIPPON KAGAKU ZASSHI 1968, 89(8), 810-13		C 07 C 381/12 C 08 G 59/02
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEM. SOCIETY, Band 107, Hft. 11, 1985, Seiten 3224-3232, American Chemical Society, Washington, DC, US; J.F. KING et al.: "Nucleophilic substitution factors. 1. Coplanar vs. Orthogonal bimolecular substitution at a benzylic carbon. X-ray structure of 2-isobutyl-1,3-dihydrobenzo[c]thiophenium perchlorate"		
A	EP-A-0 297 442 (BASF)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL5)
			C 07 C 381/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-03-1990	Prüfer ZAROKOSTAS K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			